Über die Bildung von Pyrrol- und Pyridin-Derivaten aus Furfurol

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Hellmuth Lüpke

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 14. VI. 1939.

Tag der Promotion: 3. VII. 1939.

1939

Druckerei wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg-Aumühle

N 37,

Referenten:

Professor Dr. Th. Boehm.

Professor Dr. C. Mannich.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINER LIEBEN MUTTER

und

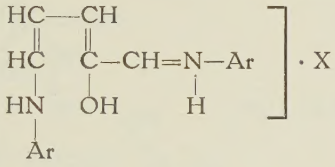
DEM ANDENKEN MEINES VATERS!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550804_0164

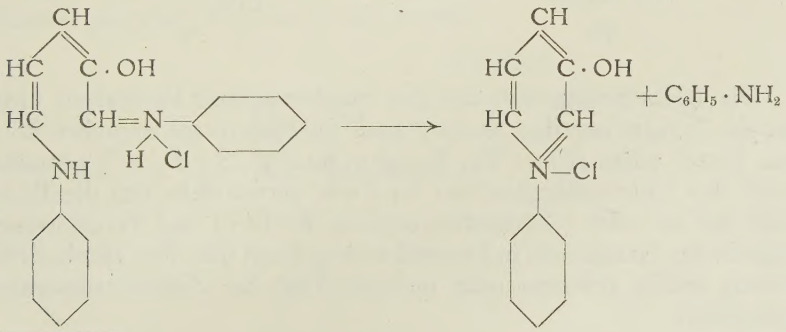
Theoretischer Teil.

Die Stenhouseschen Farbsalze [1]), die bei der Einwirkung von primären oder sekundären aromatischen Aminen auf Furfurol bei Gegenwart von Mineralsäuren entstehen und die von Th. Zincke und G. Mühlhausen [2]) ermittelte Konstitutionsformel



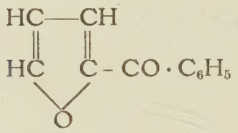
I

besitzen, sind Substanzen, die nur in festem Zustande beständig sind, in gelöstem Zustande sich aber mehr oder weniger rasch verändern. Wie Zincke und Mühlhausen [3]) festgestellt haben, vermögen sich einige der Verbindungen unter bestimmten Bedingungen in Pyridiniumsalze umzuwandeln. Das salzsaure Furfuranilin z. B. (Formel I, X = Cl) verwandelt sich beim längeren Erwärmen der alkoholischen Lösung unter Abspaltung von 1 Molekül Anilin in N-Phenyl-β-oxy-pyridiniumchlorid, wie das folgende Schema veranschaulicht:

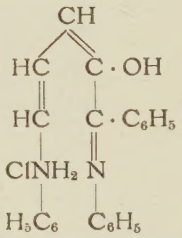


[1]) Liebigs Ann. **156**, 200 (1870).
[2]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 3824 (1905).
[3]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 3828 (1905).

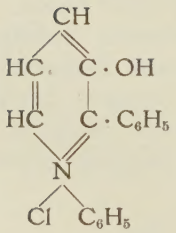
Vor kurzem haben W. Borsche und Mitarbeiter [4]) festgestellt, daß die Aufspaltung des Furanringes und die Bildung von Pyridiniumsalzen auch dann erfolgt, wenn das Furfurol durch Furylketone, z. B. durch das 2-Benzoylfuran ersetzt wird. Es gelang den Autoren zwar nicht, das aus 2-Benzoylfuran (II) mit Anilin und Anilinchlorhydrat entstandene Farbsalz (III) aus der alkoholischen Lösung zu isolieren. Bei mehrstündigem Erhitzen der Lösung im Bombenrohr trat jedoch die Umwandlung in das Pyridiniumsalz IV ein. Daneben hatten sich geringe Mengen von 1-Phenyl-2-benzoyl-pyrrol (V) gebildet.



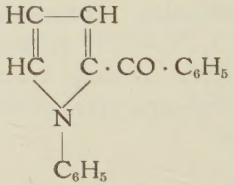
II



III



IV

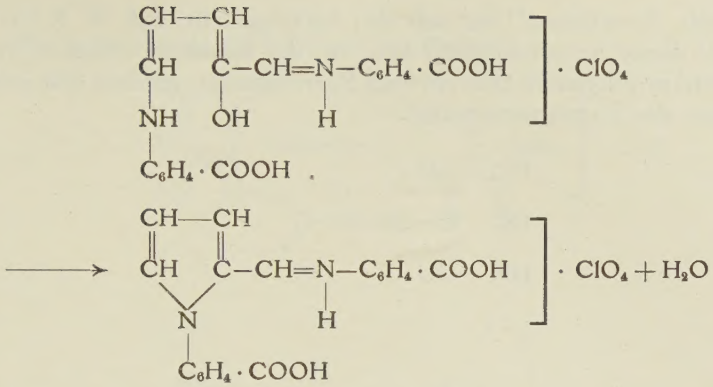


V

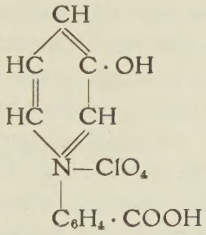
Die Beobachtung, daß aus den Stenhouseschen Farbsalzen nicht nur die Pyridiniumsalze, sondern auch Pyrrolderivate entstehen können, hatten schon früher Th. Boehm und W. Sydow [5]) gemacht. Nach den Untersuchungen von Sydow verwandeln sich die Farbsalze aus m- oder p-Aminobenzoesäure, Furfurol und Perchlorsäure sogar in der Hauptsache in Pyrrolderivate, wenn man ihre alkoholische Lösung mäßig erwärmt oder mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehenläßt:

---

[4]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 957 (1938).
[5]) Sydow: Dissertation Berlin 1935.

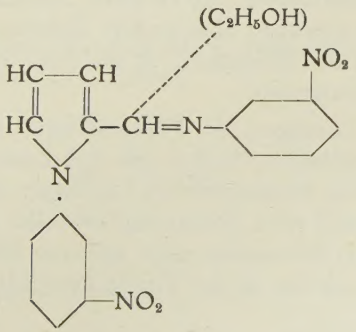


Das Pyridiniumsalz



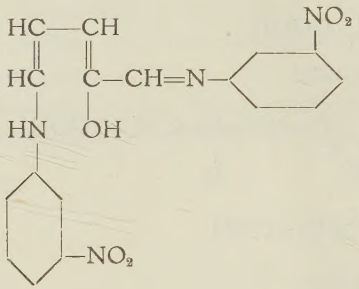
entsteht in diesem Falle nur als Nebenprodukt (5—10%).

Es sei noch erwähnt, daß vor längerer Zeit W. König[6]) über eine ähnliche Beobachtung berichtet hat. Als der Forscher Furfurol und m-Nitranilin in alkoholischer Lösung miteinander reagieren ließ, erhielt er ein Produkt, das er auf Grund der Analyse für ein Pyrrolderivat ansprach und dem er die Formel



[6]) Journ. f. prakt. Chem. 88, 200 (1913).

zuschrieb. Inzwischen [7]) hat sich aber herausgestellt, daß W. König sich mit dieser Annahme geirrt hat. Bei der Reaktion zwischen Furfurol und m-Nitranilin entsteht kein Pyrrolderivat, sondern eine gelbe Farbbase der Zusammensetzung:



die man auch erhält, wenn man das aus m-Nitranilin, Furfurol und Perchlorsäure darstellbare violette Farbsalz durch Alkali zersetzt.

Die angedeuteten Umwandlungen der Furfurarylamin-Farbsalze dürfen in präparativer Hinsicht ein besonderes Interesse beanspruchen, denn es ist hierdurch die Möglichkeit gegeben, den Furanring auf relativ einfache Weise in stickstoffhaltige Ringsysteme umzuwandeln. Die bisher vorliegenden Beobachtungen sind aber sehr unzureichend und lassen vor allem nicht erkennen, warum es das eine Mal zur Bildung eines Pyridinringes, das andere Mal zur Bildung eines Pyrrolringes kommt. Um hierüber etwas Genaueres zu erfahren und die bisherigen Beobachtungen experimentell zu erweitern, wurde die vorliegende Untersuchung in Angriff genommen.

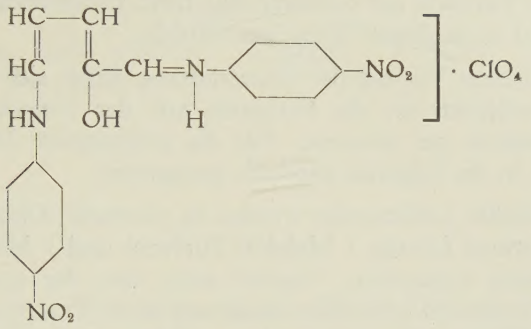
Nachdem Sydow festgestellt hatte, daß die aus Furfurol und den Aminobenzoesäuren erhältlichen Farbsalze sich vornehmlich in Pyrrolderivate umwandeln, lag es nahe, zunächst zu untersuchen, ob neben der Carboxylgruppe auch andere elektronegative Substituenten im Anilinmolekül den Ringschluß in gleichem Sinne beeinflussen, insbesondere die Nitrogruppe.

Alkoholische Lösungen, die Furfurol und ortho- oder meta- oder para-Nitranilin enthalten, färben sich auf Zusatz von wässriger Perchlorsäure rot. Aus konzentrierten Lösungen scheiden sich die Farbsalze aus meta- und para-Nitranilin kristallin ab, während sich das Farbsalz aus ortho-Nitranilin nicht isolieren läßt. Die beiden festen Farbsalze lassen sich nun in der Tat in Pyrrolderivate überführen.

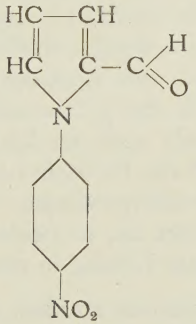
---

[7]) Sydow: Dissertation Berlin 1935.

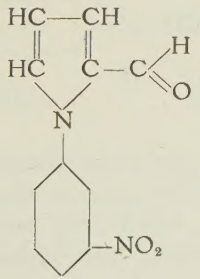
Wenn man z. B. das p-Nitranilin Farbsalz



in kleinen Portionen in viel siedenden Alkohol einträgt, so schlägt nach dem Lösen des Salzes die rote Farbe sehr bald in Braun um, und beim Eindampfen der Lösung scheiden sich schwach gelb gefärbte Kristalle aus. Die Substanz wurde durch die Analyse und ihre Eigenschaften als N-(p-Nitro-phenyl)-α-pyrrolaldehyd identifiziert:



In der gleichen Weise läßt sich das m-Nitranilin-Farbsalz in den N-(m-Nitro-phenyl)-α-pyrrolaldehyd



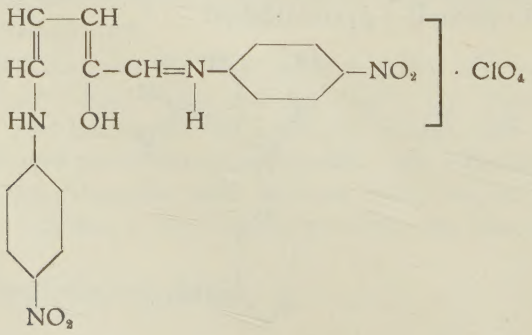
überführen. Dagegen läßt sich unter keinen Umständen das nicht isolierbare Farbsalz des o-Nitranilins trotz seiner leichten Löslichkeit in Alkohol in analoger Weise umwandeln.

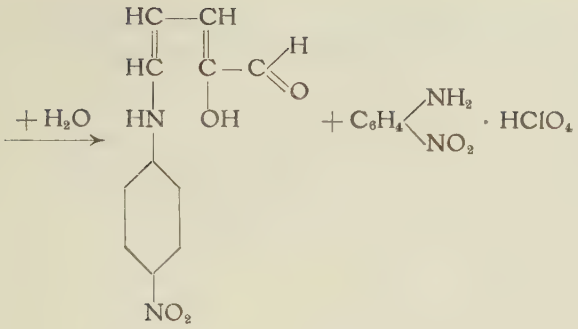
Im weiteren Verfolg der Untersuchung stellte sich heraus, daß es nicht erforderlich ist, die Farbsalze vor der Umwandlung in die Pyrrolaldehyde zu isolieren. Für die präparative Darstellung der Aldehyde ist die folgende Methode geeigneter:

2 Moleküle p-Nitranilin werden in warmem Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung 1 Molekül Furfurol und 1 Molekül 20%iger Perchlorsäure zugegeben. Hierauf setzt man der tiefroten Lösung nach und nach und unter Erwärmen auf dem Wasserbade das gleiche Volumen Wasser zu. Beim weiteren Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade am Rückfluß (2—3 Stunden) geht die rote Farbe allmählich in Braun über, und die Lösung wird schließlich trübe. Läßt man nun abkühlen, so scheidet sich der Pyrrolaldehyd in Kristallen ab.

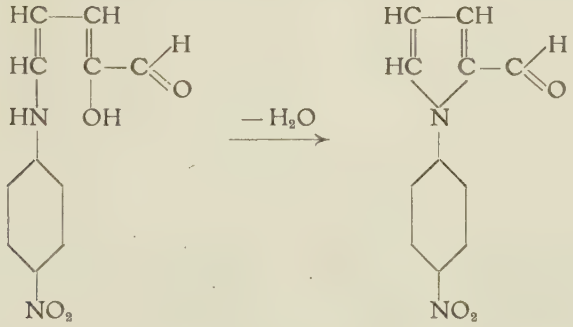
Was nun den Chemismus der Umwandlung anbelangt, so ist zunächst zu erwähnen, daß die Aldehyde nicht entstehen, wenn man ein Lösungsmittel wählt, in welchem keine Hydrolyse erfolgen kann, z. B. Eisessig. Man sollte erwarten dürfen, daß in diesem Medium die Wasserabspaltung, also der Ringschluß zum Pyrrol, begünstigt wird. Löst man aber z. B. das p-Nitranilin-Farbsalz in Eisessig, so verändert sich das Farbsalz auch im Laufe von mehreren Wochen nicht. Desgleichen läßt sich das Farbsalz nach mehrstündigem Erhitzen der Lösung unverändert wiedergewinnen. Setzt man aber der Lösung das gleiche Volumen Wasser zu, so findet die Umwandlung ebenso wie in alkoholisch-wässriger Lösung in den Pyrrolaldehyd statt.

Hiernach muß angenommen werden, daß der primäre Vorgang die Spaltung der Azomethingruppe ist:

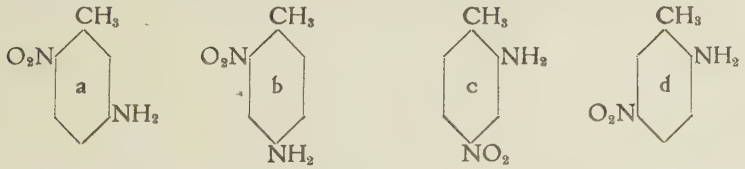




Der durch die Hydrolyse entstandene „offene" Aldehyd, der wegen seiner eigentümlichen Konstitution zweifellos nicht existenzfähig ist, stabilisiert sich sodann, indem das enolische Hydroxyl mit dem Wasserstoffatom der Aminogruppe als Wasser austritt und Ringschluß erfolgt:

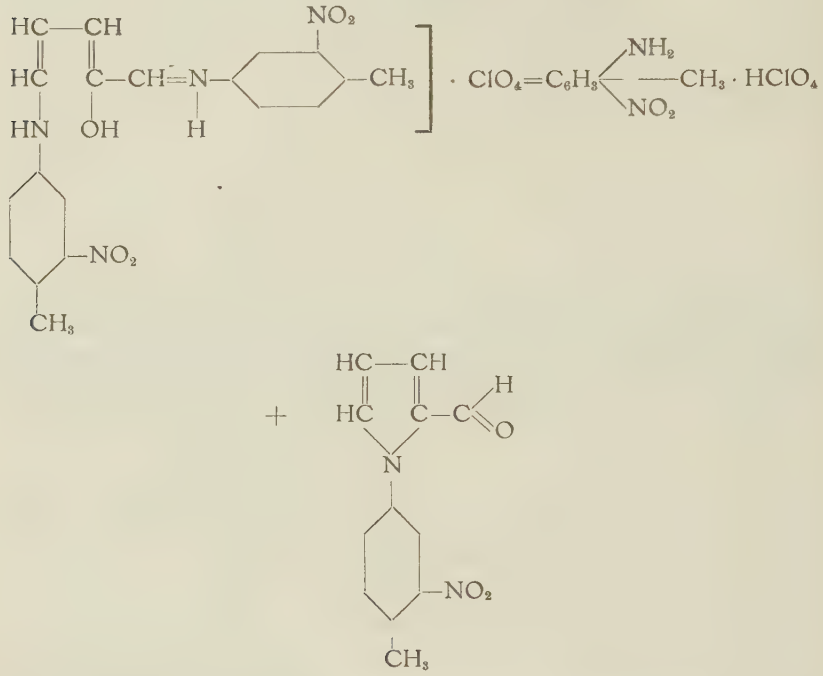


Für die weiteren Versuche wurden die isomeren Nitrotoluidine herangezogen, von denen mir folgende zur Verfügung standen:

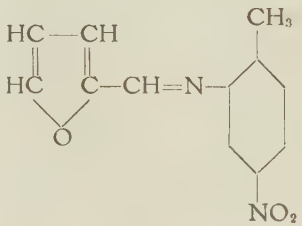


Hier stellte sich die Schwierigkeit ein, daß die Farbsalzbildung mit Furfurol und Säure nicht so glatt verläuft, wie bei den isomeren Nitranilinen. Nur eine von den Basen, nämlich das o-Nitro-p-toluidin (b), liefert in alkoholischer Lösung mit Furfurol und Per-

chlorsäure ein kristallines Farbsalz. Und es gelang auch in diesem Falle, das Farbsalz in den Pyrrolaldehyd umzuwandeln:



Die anderen drei Nitrotoluidine zeigen ein unterschiedliches Verhalten gegenüber dem Furfurol. Das p-Nitro-o-toluidin (c) vereinigt sich unerklärlicherweise mit dem Furfurol nur zu dem einfachen Aldimid:



Das o-Nitro-m-toluidin (a) und das m-Nitro-o-toluidin (d) vereinigen sich mit Furfurol zu Substanzen, die aus 2 Molekülen Base und 1 Molekül Furfurol zusammengesetzt sind. Die gelben Kondensationsprodukte lassen sich aber in alkoholischer Lösung nicht in die

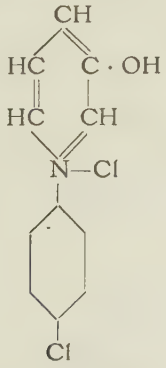
Farbsalze überführen. Es sind schwer lösliche Substanzen, die selbst dann sich bilden (und ausscheiden), wenn man die Komponenten bei Gegenwart von Salzsäure miteinander reagieren läßt. Da sich hier die Farbsalze nicht bilden, ist auch die Möglichkeit zur Bildung der Pyrrolaldehyde genommen.

Aus Untersuchungen von J. Meyer[8]) geht hervor, daß die aus Furfurol und aromatischen Aminen entstehenden Farbbasen sich zuweilen sehr rasch in isomere „Pseudobasen", die keine Farbsalze mehr liefern, umwandeln:

Auch die oben erwähnten gelben Kondensationsprodukte aus Furfurol und Nitrotoluidin stellen solche Pseudobasen dar. Ihre Konstitution läßt erkennen, daß ein Ringschluß unter Wasserabspaltung nicht erfolgen kann.

Bei den bisherigen Versuchen konnte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Farbsalze sich auch in Pyridiniumsalze umwandeln lassen. Diese Erwartung bestätigte sich jedoch nicht. Dagegen wurden Pyridiniumsalze erhalten und keine Pyrrolverbindungen, als an Stelle der Nitrobasen halogensubstituierte Basen verwendet wurden (ortho-, meta-, para-Chloranilin, para-Bromanilin).

Diese Amine liefern mit Furfurol und Säure, jedoch wieder mit Ausnahme der ortho-Base (ortho-Chloranilin), sehr stabile Farbsalze. Behandelt man die Farbsalze ebenso, wie es früher beschrieben ist, so verwandeln sie sich nicht in Pyrrolverbindungen, sondern in Pyridiniumsalze. Das Pyridiniumchlorid aus p-Chloranilin

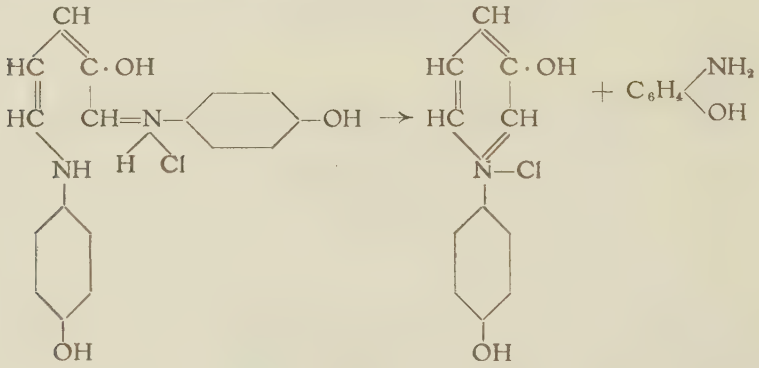


[8]) J. Meyer: Dissertation Berlin 1937

ist bereits von Dieckmann und Beck[9]), allerdings auf anderem Wege, dargestellt worden.

Das Farbsalz aus o-Chloranilin verhält sich genau so wie das aus o-Nitranilin. Es bildet sich zwar in alkoholischer Lösung, läßt sich aber daraus nicht isolieren, und ebensowenig wie bei dem Farbsalz aus o-Nitranilin Ringschluß zum Pyrrolaldehyd eintritt, läßt sich beim o-Chloranilin ein Ringschluß zum Pyridiniumsalz erzielen.

Als weitere Gruppe von aromatischen Basen wurden die drei isomeren Aminophenole für die Versuche herangezogen. Es ergab sich im allgemeinen das gleiche Bild, wie bei den halogensubstituierten Aminen. Das para-Aminophenol liefert mit Furfurol und Salzsäure ein violettes Salz, das sich beim Erwärmen der wässrig-alkoholischen Lösung in das entsprechende Pyridiniumchlorid umwandelt:



Das ortho-Aminophenol bildet zwar, ebenso wie das o-Chloranilin und das o-Nitranilin, mit Furfurol und Perchlorsäure ein Farbsalz, das sich jedoch aus der alkoholischen Lösung nicht isolieren und sich weder in den Pyrrolaldehyd noch in das Pyridiniumsalz umwandeln läßt. Bei den Versuchen mit meta-Aminophenol konnten entgegen der Erwartung keine definierbaren Reaktionsprodukte gefaßt werden.

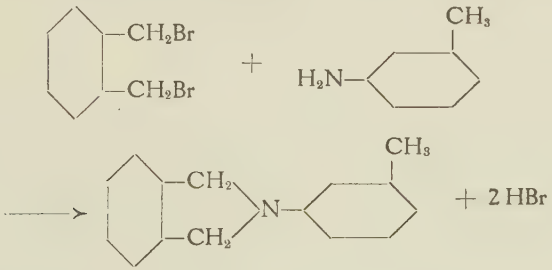
Es ist zu der letzten Versuchsreihe zu bemerken, daß Borsche und Mitarbeiter[10]) das oben bezeichnete Pyridiniumsalz aus p-Aminophenol zu der Zeit, als die vorliegende Arbeit im Gange war, gleichfalls dargestellt haben, und zwar auf die Art, daß sie die alkoholische Lösung der Komponenten im Bombenrohr 7 Stunden lang auf 110°

[9]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 4122 (1905).
[10]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 966 (1938).

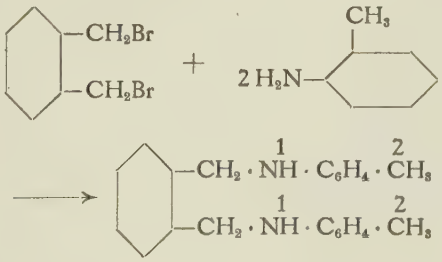
erhitzten. Dieses Verfahren muß, wie nunmehr ersichtlich ist, als unrationell bezeichnet werden.

Des weiteren ist die Tatsache hervorzuheben, daß die Farbsalze, die aus Furfurol und o r t h o - substituierten Aminen sich bilden, sich dadurch auszeichnen, daß sie sich nicht in cyklische Verbindungen überführen lassen. Außer den oben genannten Farbsalzen gehören dazu auch die aus o-Aminobenzoesäure und o-Toluidin darstellbaren Salze, die W. S y d o w [11]) schon vor einiger Zeit dargestellt hat.

Es liegt hier zweifellos ein Fall von sterischer Hinderung (Ortho-effekt) vor. Hierzu können zwei analoge Beobachtungen aus der Literatur angeführt werden. Bei der Einwirkung von o-Xylylen-bromid auf die isomeren Toluidine entsteht bei Verwendung von m- oder p-Toluidin unter Ringschluß ein Dihydroisoindolderivat [12]):



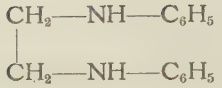
Bringt man dagegen das Xylylenbromid mit dem o r t h o - Toluidin zusammen, so kommt es zu keinem Ringschluß. Es treten vielmehr 2 Moleküle o-Toluidin in Reaktion, und es bildet sich ein substituiertes Xylylendiamin:



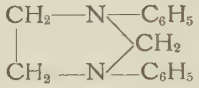
Der zweite Fall betrifft die Reaktion des Formaldehyds mit Diaminen vom Typus des Aethylendiphenyldiamins:

---

[11]) Sydow: Dissertation Berlin 1935.
[12]) Scholtz: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 415 (1898).



Das Diamin kondensiert sich mit Formaldehyd [13]) zum Diphenyltetrahydroglyoxalin:



Der Ringschluß erfolgt auch dann, wenn in den beiden Phenylresten Substituenten in meta- oder para-Stellung vorhanden sind. Ist dagegen die ortho-Stellung besetzt, so bleibt der Ringschluß, wie Scholtz und Jaroß [14]) festgestellt haben, aus.

Zusammenfassend ist folgendes zu sagen:

Nur beim Vorliegen solcher aromatischer Amine, die elektronegative Substituenten mit Lückenbindungen, wie die Carboxyl- und die Nitrogruppe, tragen, besteht die Möglichkeit, den Furanring auf dem Umwege über die Stenhouseschen Farbsalze in den Pyrrolring umzuwandeln. Hierbei können aber durch die Gegenwart weiterer Substituenten, sowie durch die Stellung der letzteren, Komplikationen eintreten.

Aromatische Amine mit formal gesättigten Substituenten, wie Halogen, Hydroxyl oder Methyl, liefern mit Furfurol bei Gegenwart von Säure Farbsalze, die sich nicht in Pyrrolverbindungen umwandeln lassen; sie können aber in Pyridinverbindungen übergeführt werden.

Aromatische Amine mit Substituenten in Ortho-Stellung liefern mit Furfurol bei Gegenwart von Säure Farbsalze, die nur in Ausnahmefällen in kristallinem Zustande isoliert werden können und die zufolge sterischer Hinderung sich weder in Pyrrol- noch in Pyridinverbindungen überführen lassen.

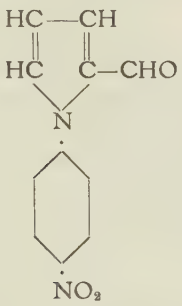
Zur näheren Charakterisierung der neu dargestellten Pyrrolaldehyden sind zahlreiche Synthesen mit den Aldehyden durchgeführt worden, über die im experimentellen Teil berichtet wird.

---

[13]) Bischoff: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 3255 (1898).
[14]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 1504 (1901).

Praktischer Teil.

I. N-(p-Nitro-phenyl)-α-pyrrolaldehyd.



7 g p-Nitranilin (2 Mol.) werden in 100 g Alkohol in der Wärme gelöst. Die warme Lösung wird mit 2,5 g Furfurol (1 Mol.), 9 g 10%iger Salzsäure (1 Mol.) (oder 12,5 g 20%iger Perchlorsäure) und unter Umschütteln langsam mit 100 g Wasser versetzt und etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückfluß erhitzt. Aus der am Ende schwach trübe gewordenen Lösung scheidet sich beim Erkalten der Aldehyd in fast farblosen Kristallen ab.

Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich wieder Kristalle ab. Die Mutterlauge ist schließlich rein gelb gefärbt und enthält nur noch Nitranilinsalz. Das Nitranilin wird mit Ammoniak gefällt und für weitere Versuche verwendet. Gesamtausbeute an Aldehyd: 5,5 g Rohprodukt, das nur wenig verunreinigt ist, also praktisch quantitativ. Aus Aceton kristallisiert der Aldehyd auf Zusatz von Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmp.: 170—171 °.

0,1230 g Subst.: 0,2747 g CO_2, 0,0433 g H_2O.
0,1029 g Subst.: 11,5 ccm N (16 °, 756 mm).

$C_{11}H_8O_3N_2$ (216,08):

Ber.:	C 61,09	H 3,73	N 12,97.
Gef.:	C 60,91	H 3,94	N 13,13.

Der Aldehyd läßt sich auch aus Eisessig und aus Chloroform plus Äther umkristallisieren.

Semicarbazon. Zu der Lösung von 0,2 g Aldehyd in 2 ccm absolutem Alkohol wurde eine Lösung von Semikarbazid in Alkohol — bereitet aus 0,1 g salzsaurem Semikarbazid und 0,1 g Kaliumacetat — hinzugefügt. Nach einigen Stunden schieden sich schwach gelb gefärbte Kristalle ab. Schmp.: 232—233 °.

0,1161 g Subst.: 26,0 ccm N (19 °, 741 mm).
$C_{12}H_{11}O_3N_5$ (273,14):

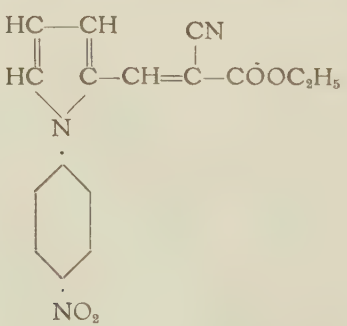
Ber.: N 25,64. Gef.: N 25,52.

Oxim. 0,3 g Aldehyd, in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,18 g Natriumkarbonat in wenig Wasser versetzt. Die Mischung wurde bis zur schwachen Trübung mit Wasser verdünnt und ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schieden sich prismatische Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 232—233 ° schmolzen.

0,129 g Subst.: 20,2 ccm N (23 °, 761 mm).
$C_{11}H_9O_3N_3$ (231,1):

Ber.: N 18,18. Gef.: N 18,08.

II. N-(p-Nitro-phenyl)-pyrrol-[α-cyanacrylsäure-(2)-aethylester].

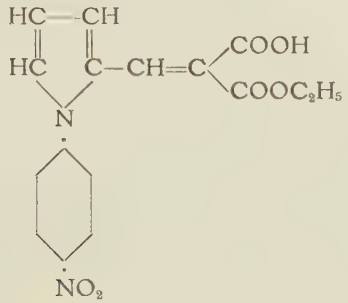


0,5 g p-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (I) werden in 35 ccm Alkohol in der Wärme gelöst. Die Lösung wird mit 0,3 g Cyanessigsäureaethylester und 2 Tropfen Piperidin versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle ab, die zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umgelöst werden. Ausbeute etwa 80% der Theorie.
Schmp.: 162—163 °.

0,0692 g Subst.: 0,1567 g CO_2, 0,0276 g H_2O.
0,1250 g Subst.: 14,8 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N_3$ (311,1):
Ber.: C 61,73 H 4,18 N 13,50.
Gef.: C 61,75 H 4,46 N 13,73.

III. N-(p-Nitro-phenyl)-pyrrol-[methylenmalonsäure-(2)-monoaethylester].



2,0 g des soeben beschriebenen N-(p-Nitro-phenyl)-pyrrol-[α-cyanacrylsäure-(2)-aethylester] (II) wurden in 150 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst. Auf Zusatz einer Lösung von 0,4 g Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 10 ccm Alkohol färbte sich die Lösung rot. Beim Erkalten schied sich ein rotes Pulver ab, das sich in heißem Wasser bis auf geringe Reste löste. Die Lösung wurde filtriert und mit 3 ccm 10%iger Salzsäure versetzt. Hierauf schieden sich gelbliche, nadelförmige Kristalle ab, die mit Wasser gewaschen und aus Dioxan unter Zusatz von Wasser umgelöst wurden.
Schmp.: 228—229° (u. Zers.).

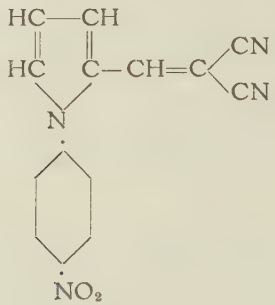
Aus der von dem roten Pulver abgetrennten Mutterlauge wurden durch Ansäuern mit Salzsäure weitere Mengen der Substanz erhalten, so daß sich die Ausbeute fast quantitativ gestaltete.

Die Analyse ergab, daß die Verseifung nicht an der Estergruppe stattgefunden hatte, sondern daß die Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe verseift worden war.

0,0760 g Subst.: 0,1630 g CO_2, 0,0294 g H_2O.
0,0390 g Subst.: 3,0 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{16}H_{14}O_6N_2$ (330,1):
Ber.: C 58,2 H 4,24 N 8,48.
Gef.: C 58,5 H 4,33 N 8,57.

IV. N-(p-Nitro-phenyl)-pyrrol-[methylenmalonsäure-(2)-dinitril].



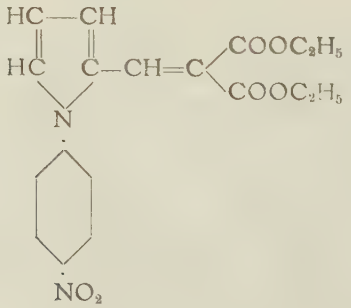
0,5 g p-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (I) wurden in 35 ccm Alkohol in der Wärme gelöst. Die Lösung wurde mit 0,25 g Malonsäuredinitril und 2 Tropfen Piperidin versetzt und 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schieden sich gelbbraune, nadelförmige Kristalle ab. Schmp.: 176—177 °. Ausbeute fast quantitativ.

0,1396 g Subst.: 0,3270 g CO_2, 0,0412 g H_2O.
0,0847 g Subst.: 15,65 ccm N (24 °, 765 mm).

$C_{14}H_8O_2N_4$ (264,1):

Ber.:	C 63,63	H 3,03	N 21,21.
Gef.:	C 63,88	H 3,30	N 21,40.

V. N-(p-Nitro-phenyl)-pyrrol-[methylenmalonsäure-(2)-diaethylester].



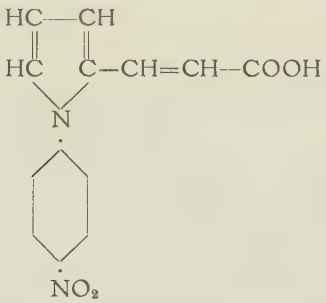
Eine Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylpyrrolaldehyd (I) in 1,7 g Malonsäurediaethylester und 4,0 g Pyridin wurde mit 3 Tropfen

Piperidin versetzt und einige Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Durch Verrühren mit Wasser schied sich ein kristallinisches Pulver ab. Durch Umkristallisieren der Substanz aus Aceton plus Wasser wurden farblose, quadratische Blättchen erhalten, die bei 141—142 ° schmolzen. Ausbeute 80% d. Th.

0,1476 g Subst.: 0,3261 g CO_2, 0,0681 g H_2O.
0,1130 g Subst.: 7,6 ccm N (23 °, 774 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ (258,1):
Ber.: C 60,33 H 5,03 N 7,82.
Gef.: C 60,26 H 5,16 N 7,89.

VI. N-(p-Nitro-phenyl)-α-pyrrolacrylsäure.



2,0 g p-Nitrophenylpyrrolaldehyd (I) wurden mit 2,4 g Malonsäure, 8 ccm Pyridin und 8 Tropfen Piperidin auf dem Wasserbad 4—5 Stunden mäßig erwärmt. Beim Abkühlen der braunroten Lösung setzte sich allmählich ein gelber Niederschlag ab, der abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schieden sich auf Zusatz von Wasser weitere Substanzmengen ab. Die vereinigten Niederschläge wurden in Sodalösung gelöst und hieraus mit 10%iger Salzsäure wieder ausgefällt. Für die Verbrennung wurde die Substanz aus Aceton plus Wasser umkristallisiert. Schmp.: 238—239 ° (u. Zers.). Ausbeute fast quantitativ.

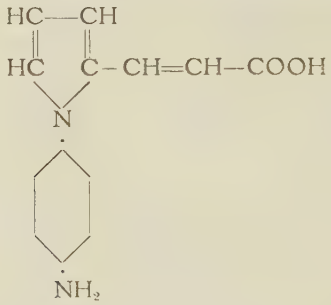
Die Analyse ergab, daß sich bei der Kondensation 1 Mol. CO_2 abgespalten und eine Monocarbonsäure gebildet hatte.

0,1070 g Subst.: 0,2367 g CO_2, 0,0385 g H_2O.
0,1075 g Subst.: 10,0 ccm N (23 °, 774 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ (258,08):
Ber.: C 60,46 H 3,87 N 10,85.
Gef.: C 60,32 H 4,03 N 10,91.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung und Aceton.

VII. N-(p-Amino-phenyl)-α-pyrrolacrylsäure.



3,0 g der soeben beschriebenen N-(p-Nitro-phenyl)-α-pyrrolacrylsäure (VI) wurden in 12 ccm 8%igem Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde in eine warme Anschwemmung von frisch gefälltem Eisenhydroxyd (23,0 g Eisensulfat in 60 ccm Wasser gelöst und mit 45 ccm 8%igem Ammoniak versetzt) eingetragen. Die Mischung wurde noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Eisenniederschlag abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Hierbei schied sich ein hellgelber, kristalliner Niederschlag ab, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp.: 202—203°. Durch Digerieren des Eisenniederschlags mit Ammoniak wurden weitere Mengen der Substanz erhalten. Die Gesamtausbeute betrug gegen 70% d. Th.

0,9321 g Subst.: 0,2333 g CO_2, 0,0442 g H_2O.
0,0872 g Subst.: 9,2 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ (228,1):
Ber.: C 68,41 H 5,26 N 12,28.
Gef.: C 68,27 H 5,31 N 12,38.

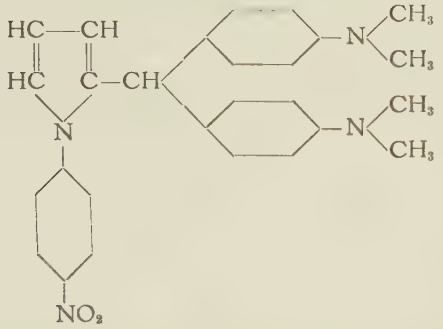
Acetylverbindung. Die Aminosäure wurde in wenig Pyridin gelöst. Die Lösung mit Essigsäureanhydrid versetzt und kurz aufgekocht. Auf Zusatz von Wasser fiel die Acetylverbindung aus. Für die Analyse wurde die Substanz aus Essigester plus Petrolaether umkristallisiert. Schmp.: 239—240°.

5,079 mg Subst.: 12,340 mg CO_2, 2,355 mg H_2O.
17,26 mg Subst.: 1,507 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,1):

Ber.: C 66,67 H 5,15 N 10,37.
Gef.: C 66,62 H 5,18 N 10,11.

VIII. Bis-[p-dimethyl-amino-phenyl]-[N-(p-nitro-phenyl)-pyrryl-(2)]-methan.



1,0 g p-Nitro-phenyl-α-pyrrolaldehyd (I) wurden mit 3,2 g Dimethylanilin und 1,0 g Zinkchlorid im Ölbad 2 Stunden auf 100° erhitzt, wobei sich das Gemisch verflüssigte und sich dunkelgrün färbte. Nach dem Erkalten wurde die zähe Masse auf Ton ausgestrichen und auf diese Weise von dem überschüssigen Dimethylanilin befreit. Der trockene gelbgrüne Rückstand wurde gepulvert und zweimal mit 5 ccm Benzol ausgekocht. Die Lösung wurde zur Trokkene eingedampft und der Rückstand mit Aceton aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser schieden sich aus der Lösung gelbe Prismen aus. Nach dem abermaligen Umkristallisieren aus Benzol plus Petroläther war die Substanz analysenrein. Schmp.: 168—169°. Ausbeute etwa 80%.

4,843 mg Subst.: 13,140 mg CO_2, 2,835 mg H_2O.
0,1795 g Subst.: 20,1 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{27}H_{28}O_2N_4$ (440,2):

Ber.: C 73,63 H 6,36 N 12,72.
Gef.: C 74,00 H 6,55 N 13,02.

Die Leukobase läßt sich in schwefelsaurer Lösung mit Bleidioxydpaste zu einem blaugefärbten Farbsalz oxydieren.

Pikrat. Dargestellt in alkoholischer Lösung aus äquimolaren Mengen der Base und Pikrinsäure. Aus verdünntem Alkohol umkristal-

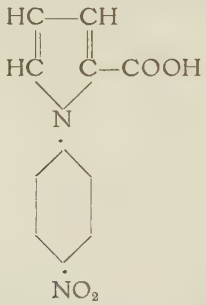
lisiert, bildet es gelbe, nadelförmige Kristalle. Schmp.: 198—199°.

4,830 mg Subst.: 9,240 mg CO_2, 1,730 mg H_2O.

$C_{39}H_{34}O_{16}N_{10}$ (898,3):

Ber.: C 52,33 H 3,89.
Gef.: C 52,17 H 4,00.

IX. N-(p-Nitro-phenyl)-α-pyrrolcarbonsäure.



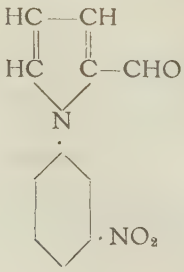
0,5 g p-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (I) wurden in 60 ccm Aceton gelöst. Die Lösung wurde mit 32 ccm einer 2%igen Permanganatlösung versetzt. Es schieden sich alsbald Flocken von Braunsteinhydrat ab. Nach dem Filtrieren wurde die klare Lösung bis auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde aus 60%igem Alkohol umkristallisiert. Schwach gelb gefärbte Prismen, die bei 194—195° (u. Zers.) schmolzen. Ausbeute etwa 75% der Theorie.

3,999 mg Subst.: 8,375 mg CO_2, 1,330 mg H_2O.

$C_{11}H_8O_4N_2$ (232,1):

Ber.: C 56,89 H 3,44.
Gef.: C 57,12 H 3,72.

X. N-(m-Nitro-phenyl)-α-pyrrolaldehyd.



10,5 g m-Nitranilin (2 Mol.) wurden in 150 g Methanol durch Erwärmen gelöst, und der Lösung 3,75 g Furfurol (1 Mol.), 18,75 g 20%ige Perchlorsäure (1 Mol.) und unter Umschütteln 150 g Wasser zugefügt. Die klare, rote Lösung wurde etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der trübe gewordenen Lösung schwach gelb gefärbte Kristalle ab. Zur Verjagung des Alkohols wurde das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung eingedampft. Es schieden sich beim Erkalten abermals Kristalle ab. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt betrug 11 g, also über 90% der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert, wobei hellgelbe Nadeln erhalten wurden. Schmp.: 151—152°.

0,0575 g Subst.: 0,1283 g CO_2, 0,0204 g H_2O.

0,1810 g Subst.: 21,0 ccm N (27°, 760 mm).

$C_{11}H_8O_3N_2$ (216,08):

Ber.: C 61,09 H 3,73 N 12,97.

Gef.: C 60,85 H 3,97 N 13,20.

p-Nitrophenylhydrazon. Dargestellt durch Lösen äquimolarer Mengen Aldehyd und p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fiel ein rotes Pulver aus, das aus Methanol oder Benzol umkristallisiert wurde. Schmp.: 198—199°.

0,1016 g Subst.: 17,25 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N_5$ (353,1):

Ber.: N 19,82. Gef.: N 19,66.

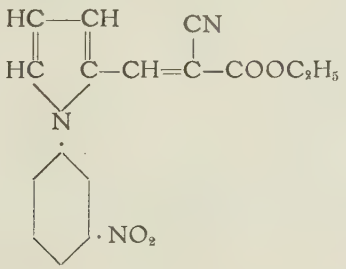
Das Oxim, das in der üblichen Weise dargestellt wurde, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 172—174°.

0,1501 g Subst.: 23,3 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{11}H_9O_3N_3$ (231,1):

Ber.: N 18,18. Gef.: N 18,03.

XI. N-(m-Nitro-phenyl)-pyrrol-[α-cyanacrylsäure-(2)-aethylester].



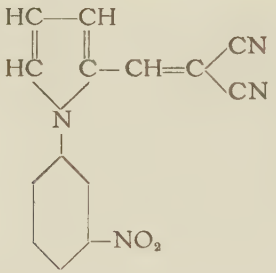
In 40 ccm Alkohol wurden 0,5 g m-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (X) auf dem Wasserbad gelöst. Zu der Lösung wurden 0,3 g Cyanessigsäureaethylester und 2 Tropfen Piperidin gegeben. Hierauf wurde 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle ab, die aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umgelöst wurden. Schmp.: 169—170°. Ausbeute etwa 80%.

0,0847 g Subst.: 0,1926 g CO_2, 0,0335 g H_2O.
0,0737 g Subst.: 8,8 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N_3$ (311,1):

Ber.: C 61,73 H 4,18 N 13,50.
Gef.: C 62,01 H 4,38 N 13,69.

XII. N-(m-Nitro-phenyl)-pyrrol-[methylenmalonsäure-(2)-dinitril].



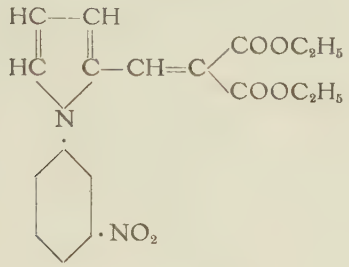
1,0 g m-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (X) wurden durch Erwärmen in 70 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit 0,6 g Malonnitril und 4 Tropfen Piperidin versetzt und 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schieden sich gelbbraune Nadeln ab. Schmp.: 176—177°. Ausbeute fast quantitativ.

0,0988 g Subst.: 0,2310 g CO_2, 0,0279 g H_2O.
0,0600 g Subst.: 11,1 ccm N (23°, 767 mm).

$C_{14}H_8O_2N_4$ (264,1):

Ber.: C 63,63 H 3,03 N 21,21.
Gef.: C 63,76 H 3,16 N 21,53.

XIII. N-(m-Nitro-phenyl)-pyrrol-[methylenmalonsäure-(2)-diaethylester].

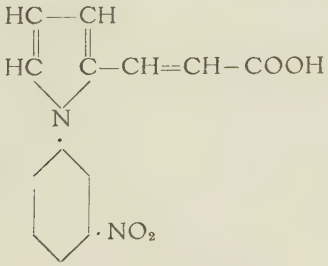


1,0 g m-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (X) wurden in 3,4 g Malonsäurediaethylester und 5,6 g Pyridin auf dem Wasserbad gelöst. Nach Zusatz von 6 Tropfen Piperidin wurde über der Sparflamme einige Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten und dem Verrühren mit Wasser entstand ein Niederschlag, der auf Ton getrocknet wurde. Zur Analyse wurde die Substanz aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert, wobei fast farblose, quadratische Blättchen erhalten wurden. Schmp.: 106—107°. Ausbeute etwa 80% d. Th.

0,1325 g Subst.: 0,2934 g CO_2, 0,0616 g H_2O.
0,1247 g Subst.: 8,4 ccm N (23°, 774 mm).

$C_{18}H_{18}O_6N_2$ (358,1):
Ber.: C 60,33 H 5,03 N 7,82.
Gef.: C 60,39 H 5,20 N 7,91.

XIV. N-(m-Nitro-phenyl)-α-pyrrolacrylsäure.



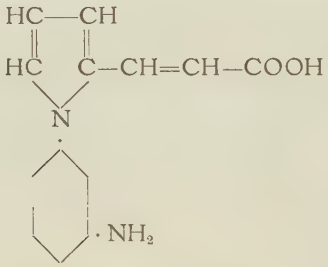
Eine Mischung aus 1,0 g m-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (X), 1,2 g Malonsäure, 4 ccm Pyridin und 4 Tropfen Piperidin wurde

durch Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückfluß 4—5 Stunden erhitzt. Die Reaktion ging unter Gasentwicklung vor sich. Man erhielt eine klare, braunrote Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Zur Reinigung wurde der Niederschlag in Sodalösung gelöst und mit 10%iger Salzsäure wieder gefällt und aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Schmp.: 239—241 ° (u. Zers.). Ausbeute fast quantitativ.

0,0932 g Subst.: 0,2064 g CO_2, 0,0332 g H_2O.
0,0701 g Subst.: 6,5 ccm N (23 °, 774 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ (258,1):
Ber.: C 60,46 H 3,87 N 10,85.
Gef.: C 60,35 H 3,98 N 10,89.

XV. N-(m-Amino-phenyl)-α-pyrrolacrylsäure.



Die Lösung von 1,5 g N-(m-Nitro-phenyl)-α-pyrrolacrylsäure (XIV) in 6 ccm 8%igem Ammoniak wurde warm in eine Anschwemmung von frisch gefälltem Eisenhydroxyd (erhalten durch Versetzen einer Lösung von 11,5 g Eisensulfat in 30 ccm Wasser mit 22,5 ccm 8%igem Ammoniak) gegeben. Das Gemisch wurde etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten der Eisenniederschlag abfiltriert. Beim Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Essigsäure fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp.: 195—196 °. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

4,092 mg Subst.: 10,260 mg CO_2, 2,055 mg H_2O.

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ (228,1):
Ber.: C 68,41 H 5,26.
Gef.: C 68,38 H 5,63.

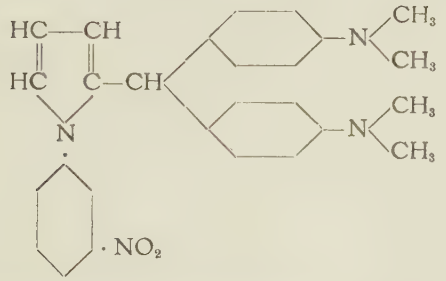
Acetylverbindung. Dargestellt durch Lösen der Aminosäure (XV) in wenig Pyridin mit Essigsäureanhydrid. Auf vorsichtigen

Zusatz von Wasser fiel die Acetylverbindung kristallin aus. Sie wurde aus Essigester plus Petrolaether umkristallisiert. Schmp.: 213—214°.

0,1274 g Subst.: 0,3118 g CO_2, 0,0574 g H_2O.
0,1148 g Subst.: 10,25 ccm N (23°, 774 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,1):
Ber.: C 66,67 H 5,15 N 10,37.
Gef.: C 66,75 H 5,04 N 10,49.

XVI. Bis-[p-dimethyl-amino-phenyl]-[N-(m-nitro-phenyl)-pyrryl-(2)]-methan.



1,5 g m-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (X) wurden mit 4,8 g Dimethylanilin und 1,5 g Zinkchlorid im Ölbad 3—4 Stunden auf 100° erhitzt, wobei sich die Mischung zunächst verflüssigte und dunkelgrün färbte, allmählich jedoch zähflüssig wurde. Nach dem Erkalten wurde die Masse auf Ton ausgestrichen, um sie von dem überschüssigen Dimethylanilin zu befreien. Der trockene gelbgrüne Rückstand wurde zweimal mit 5 ccm Benzol ausgekocht. Der nach dem Verdunsten des Benzols erhaltene Rückstand wurde in Aceton gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Es schieden sich gelbe Prismen aus, die bei 165—166° schmolzen. Ausbeute etwa 50% der Theorie.

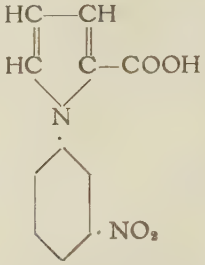
Die Substanz läßt sich auch aus Benzol plus Petrolaether umkristallisieren.

5,127 mg Subst.: 13,900 mg CO_2, 2,940 mg H_2O.

$C_{27}H_{28}O_2N_4$ (440,2):
Ber.: C 73,63 H 6,36.
Gef.: C 73,89 H 6,42.

In schwefelsaurer Lösung läßt sich die Base mit Bleidioxydpaste zu einem blaugefärbten Farbsalz oxydieren.

XVII. N-(m-Nitro-phenyl)-α-pyrrolcarbonsäure.



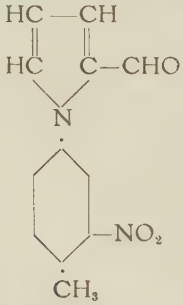
0,75 g m-Nitrophenyl-α-pyrrolaldehyd (X) wurden in 90 ccm Aceton in der Wärme gelöst und der Lösung 48 ccm einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung zugefügt. Es schied sich sofort Braunsteinhydrat aus. Es wurde filtriert und das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens im Vakuum eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure entstand ein kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das Produkt wurde schließlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 200—202° (u. Zers.). Ausbeute 80% der Theorie.

3,975 mg Subst.: 8,381 mg CO_2, 1,285 mg H_2O.

$C_{11}H_8O_4N_2$ (232,1):

Ber.: C 56,89 H 3,44.
Gef.: C 57,01 H 3,62.

XVIII. N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-α-pyrrolaldehyd.



5,7 g o-Nitro-p-toluidin (1:4:6) (2 Mol.) wurden in der Wärme in 75 ccm Alkohol gelöst. Zu der noch warmen Lösung wurden unter Umschütteln 1,8 g frisch destilliertes Furfurol (1 Mol.), 9,2 g 20%ige Perchlorsäure (1 Mol.) und 25 ccm Wasser gegeben. Die klare, rote Lösung wurde etwa 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß im schwachen Sieden gehalten, wobei die Farbe allmählich in Braun

umschlug. Beim Stehen bei Raumtemperatur schieden sich neben etwas Harz gelbrote Kristalle ab. Das Produkt wurde in siedendem Essigester, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt wurden, gelöst und kristallisierte beim Erkalten der Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln aus. Schmp.: 123—124°. Ausbeute etwa 70% d. Th.

0,0943 g Subst.: 0,2172 g CO_2, 0,0379 g H_2O.
0,1536 g Subst.: 16,5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{12}H_{10}O_3N_2$ (230,1):

Ber.:	C 62,60	H 4,35	N 12,17.
Gef.:	C 62,82	H 4,49	N 12,42.

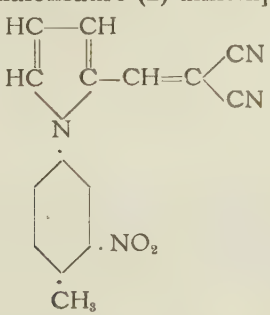
Phenylhydrazon. Die Lösungen von 0,2 g Aldehyd (1 Mol.) in 7,5 ccm Alkohol und 0,15 g Phenylhydrazin (1 Mol.) in 1 ccm 50%iger Essigsäure wurden gemischt. Das sich abscheidende rote Pulver wurde mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 119—120°.

0,0638 g Subst.: 0,1582 g CO_2, 0,0301 g H_2O.
0,0632 g Subst.: 9,6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_4$ (320,1):

Ber.:	C 67,50	H 5,00	N 17,50.
Gef.:	C 67,62	H 5,27	N 17,81.

XIX. N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-pyrrol-[methylen-malonsäure-(2)-dinitril].



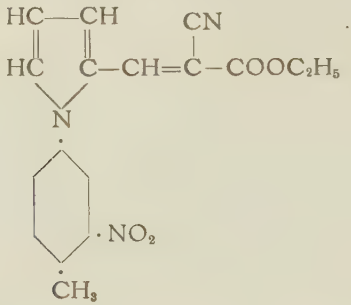
Die Lösung von 0,5 g N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-α-pyrrol-aldehyd (XVIII) in 30 ccm Alkohol wurde mit 0,25 g Malonsäure-dinitril und 2 Tropfen Piperidin versetzt und 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Niederschlag ab, der aus siedendem Alkohol in hellgelben Nadeln mit dem Schmp.: 145—146° kristallisierte. Ausbeute quantitativ.

0,0804 g Subst.: 0,1926 g CO_2, 0,0279 g H_2O.
0,0824 g Subst.: 14,6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{15}H_{10}O_2N_4$ (278,1):

Ber.:	C 64,74	H 3,59	N 20,14.
Gef.:	C 64,94	H 3,88	N 20,47.

XX. N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-pyrrol-[α-cyan-acrylsäure-(2)-aethylester].



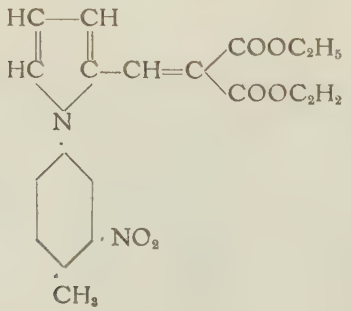
0,5 g N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-α-pyrrolaldehyd (XVIII) wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 0,3 g Cyanessigsäureaethylester und 2 Tropfen Piperidin versetzt und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich ein Niederschlag ab, der aus siedendem Alkohol umkristallisiert wurde. Fast farblose Nadeln. Schmp.: 150—151 °. Ausbeute fast quantitativ.

0,0841 g Subst.: 0,1939 g CO_2, 0,0362 g H_2O.
0,1018 g Subst.: 11,6 ccm N (20 °, 754 mm).

$C_{17}H_{15}O_4N_3$ (325,1):

Ber.:	C 62,77	H 4,61	N 12,92.
Gef.:	C 62,88	H 4,82	N 13,17.

XXI. N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-pyrrol-[methylen-malonsäure-(2)-diaethylester].



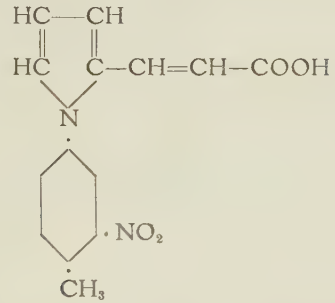
Eine Lösung von 0,9 g N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-α-pyrrolaldehyd (XVIII) in 3,0 g Malonsäurediaethylester und 8,0 g Pyridin wurde nach Zusatz von 6 Tropfen Piperidin 2 Stunden mit der Sparflamme mäßig erhitzt. Es entstand nach dem Erkalten beim Verrühren mit Wasser ein Niederschlag. Durch Umkristallisieren der Substanz aus Aceton und Wasser wurden farblose Blättchen erhalten, die bei 81—82° schmolzen. Ausbeute fast quantitativ.

4,700 mg Subst.: 10,520 mg CO_2, 2,295 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_6N_2$ (372,1):

Ber.: C 61,29 H 5,37.
Gef.: C 61,05 H 5,46.

XXII. N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-α-pyrrolacrylsäure.



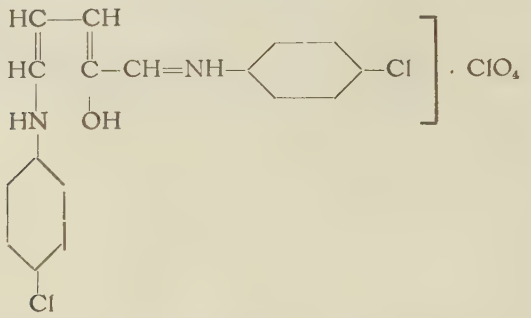
Ein Gemisch aus 1,0 g N-(m-Nitro-p-methyl-phenyl)-α-pyrrolaldehyd (XVIII), 1,2 g Malonsäure, 6 ccm Pyridin und 4 Tropfen Piperidin wurde 4—5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu der abgekühlten Lösung schied sich ein Niederschlag ab, der abgesaugt, in Sodalösung gelöst und mit 10%iger Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Schließlich wurde das Produkt aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Es wurden fast farblose, nadelförmige Kristalle, die bei 200—202° (u. Zers.) schmolzen, erhalten.

4,541 mg Subst.: 12,598 mg CO_2, 1,875 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4N_2$ (272,1):

Ber.: C 61,76 H 4,41.
Gef.: C 61,63 H 4,62.

XXIII. Perchlorat des 5-(p-Chlor-phenyl-imino)-1-(p-chlor-phenyl-amino)-4-oxy-pentadien-(1,3).



2,6 g p-Chloranilin wurden in 10 ccm Methanol gelöst und die Lösung mit 2,0 g Furfurol versetzt. Nach etwa 5 Minuten wurde eine Lösung von 2,6 g Chloranilin in 10 ccm Methanol und 10 ccm 20%iger Perchlorsäure hinzugefügt. Die Lösung färbte sich dunkelviolett. Es schied sich nach kurzer Zeit ein kristalliner blauvioletter Niederschlag ab. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 158—160°. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

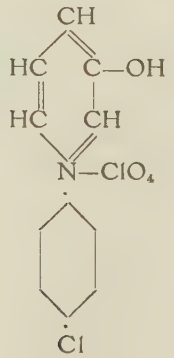
4,470 mg Subst.: 7,684 mg CO_2, 1,495 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}ON_2Cl_2 + HClO_4$ (433,4):

Ber.: C 47,11 H 3,69.

Gef.: C 46,88 H 3,74.

XXIV. N-(p-Chlor-phenyl)-β-oxy-pyridiniumperchlorat.



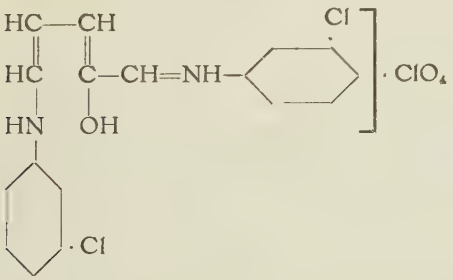
3,2 g p-Chloranilin wurden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst. Die Lösung mit 1,2 g Furfurol, 6,3 g 20%iger Perchlorsäure und unter Umschütteln mit 10 ccm Wasser versetzt. Hierauf wurde etwa 5 Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Die violette Farbe der Lösung ging allmählich in Braun über. Nachdem die Lösung auf ein Drittel im Vakuum eingeengt war, wurde der Rest in offener Schale bei Raumtemperatur verdunstet. Es hinterblieb ein kristalliner mit harzigen Bestandteilen durchsetzter Rückstand. Durch Abspülen mit Essigester wurde ein gelbes kristallines Pulver erhalten, das in Alkohol gelöst wurde. Auf Zusatz von Äther schieden sich farblose Nadeln ab. Schmp.: 224—225°. Ausbeute etwa 40% der Theorie. Die Ausbeute leidet darunter, daß bei dem Auswaschen des Rohproduktes mit Essigester ein Teil des Salzes mit herausgelöst wird. Das Salz ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich.

4,720 mg Subst.: 7,540 mg CO_2, 1,315 mg H_2O.

$C_{11}H_9O_5NCl_2$ (305,9):

Ber.: C 43,28 H 2,95.
Gef.: C 43,57 H 3,12.

XXV. Perchlorat des 5-(m-Chlor-phenyl-imino)-1-(m-chlor-phenyl-amino)-4-oxy-pentadien-(1,3).



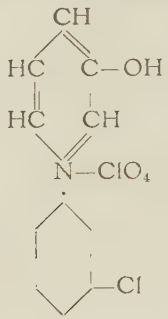
Das Salz wurde in der üblichen Weise aus m-Chloranilin, Furfurol und Perchlorsäure in alkoholischer Lösung dargestellt. Es wurde aus Eisessig umkristallisiert. Blauviolette Nadeln, die bei 102—103° unter Zersetzung schmolzen. Vor der Analyse wurde die Substanz bei 60° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5,706 mg Subst.: 9,875 mg CO_2, 2,010 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}ON_2Cl_2 + HClO_4$ (433,4):

Ber.: C 47,11 H 3,69.
Gef.: C 47,20 H 3,94.

XXVI. N-(m-Chlor-phenyl)-β-oxy-pyridiniumperchlorat.



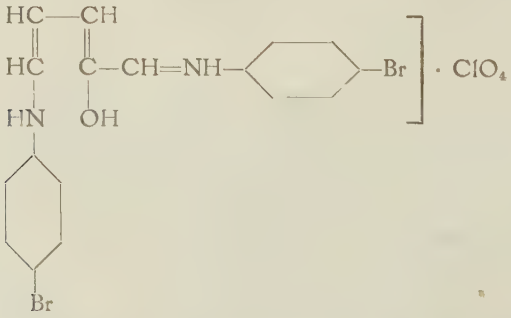
3,0 g des eben beschriebenen Farbsalzes (XXV) wurden mit 30 ccm Alkohol übergossen. Das Farbsalz löste sich allmählich auf. Die Lösung wurde einige Tage stehengelassen, bis die violette Farbe in Braun umgeschlagen war. Dann wurde der Alkohol in offener Schale bei Zimmertemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit Essigester gewaschen und in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Äther schieden sich farblose Nadeln ab. Die Substanz schmilzt bei 78—79 ° und löst sich leicht in Alkohol und Wasser.

3,797 mg Subst.: 6,015 mg CO_2, 1,045 mg H_2O.

$C_{11}H_9O_5NCl_2$ (305,9):

Ber.: C 43,28 H 2,95.
Gef.: C 43,20 H 3,08.

XXVII. Perchlorat des 5-(p-Brom-phenyl-imino)-1-(p-brom-phenyl-amino)-4-oxy-pentadien-(1,3).



2,2 g p-Bromanilin (2 Mol.) wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 3,2 g 20%iger Perchlorsäure (1 Mol.) und 0,6 g Furfurol

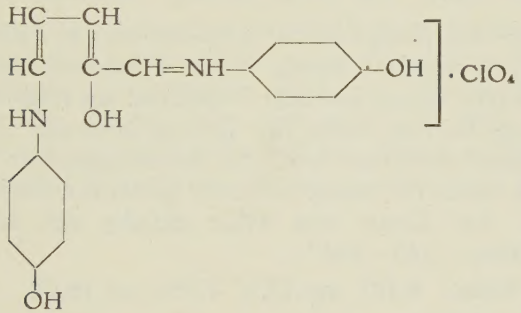
(1 Mol.) versetzt. Die Mischung färbte sich rot und erstarrte nach einiger Zeit kristallinisch. Die Kristalle wurden sofort abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Feine violette Nadeln. Schmp.: 162—164° (u. Zers.). Zur Analyse im Vakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet.

4,440 mg Subst.: 6,318 mg CO_2, 1,238 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}ON_2Br_2 + HClO_4$ (522,3):

Ber.: C 39,08 H 2,87.
Gef.: C 38,81 H 3,12.

XXVIII. Perchlorat des 5-(p-Oxy-phenyl-imino)-1-(p-oxy-phenyl-amino)-4-oxy-pentadien-(1,3).



Zu der Lösung von 5,4 g p-Aminophenol in 50 ccm Methanol wurden 4,8 g Furfurol zugegeben. Darauf wurde unter Umschütteln eine Lösung von 5,4 g p-Aminophenol in 20 ccm Methanol und 25 ccm 20%iger Perchlorsäure hinzugefügt. Die Lösung färbte sich rotviolett, und nach kurzer Zeit schieden sich blauviolette Nadeln ab, die abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen wurden.

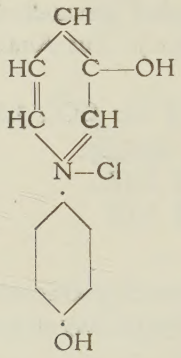
Das Salz muß sofort abgesaugt werden, da es beim Stehen unter Alkohol ziemlich schnell eine Veränderung erleidet. Ausbeute etwa 80% der Theorie. Aus Eisessig kristallisiert das Salz in blauvioletten Nadeln, die bei 133—134° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

5,515 mg Subst.: 10,480 mg CO_2, 2,170 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3N_2 + HClO_4$ (396,4):

Ber.: C 51,51 H 4,29
Gef.: C 51,82 H 4,40.

XXIX. N-(p-Oxy-phenyl)-β-oxy-pyridiniumchlorid.



1,0 g 5-(p-Oxy-phenyl-imino)-1-(p-oxy-phenyl-amino)-4-oxy-pentadien-(1,3)-chlorhydrat wurde etwa 4 Stunden mit 25 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Allmählich ging die rote Farbe der Lösung in Braun über. Dann wurde der Alkohol in offener Schale bei Raumtemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit wenig Essigester gewaschen und in Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Äther schieden sich fast farblose Nadeln ab. Schmp.: 265—266°.

4,253 mg Subst.: 9,185 mg CO_2, 1,756 mg H_2O.

$C_{11}H_{10}O_2NCl$ (223,5):

Ber.: C 59,19 H 4,48.
Gef.: C 58,90 H 4,92.

Die vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Th. Boehm ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Boehm für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die mir bei meiner Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Herrn Professor Dr. C. Mannich fühle ich mich ebenfalls für die ständige Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung zu bleibenden Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 24. Juni 1911 wurde ich, Hellmuth August Karl Lüpke, als Sohn des Oberpostsekretärs Karl Lüpke und seiner Ehefrau Klara, geb. Hilpert, in Pakosch (frühere Provinz Posen) geboren. Ostern 1931 bestand ich die Reifeprüfung am Andreas-Realgymnasium zu Berlin. Ich wandte mich dem Apothekerberuf zu. Meine praktische Ausbildung erhielt ich in der Friedrich-Wilhelmstädtischen Apotheke in Berlin. Vom Sommersemester 1934 an studierte ich an der Universität Berlin Pharmazie und Chemie. Hier legte ich im März 1936 das pharmazeutische Staatsexamen und im April 1937 das chemische Verbandsexamen ab. Seitdem beschäftigte ich mich mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation, die ich im April 1939 zum Abschluß brachte.